

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    7 月 2 2 日  
Date of Application:

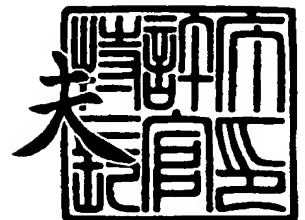
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 1 2 4 2 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 1 2 4 2 5 ]

出 願 人                      日 本 碍 子 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    3 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 3 4 4 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04111

【提出日】 平成14年 7月22日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01D 71/00

【発明の名称】 D D R 型ゼオライト膜、ガス分離方法及びガス分離装置

【請求項の数】 18

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 中山 邦雄

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 富田 俊弘

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 鈴木 憲次

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 DDR型ゼオライト膜、ガス分離方法及びガス分離装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に成膜されてなり、その主成分がシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) であるとともに、

二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、水素 ( $\text{H}_2$ )、酸素 ( $\text{O}_2$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、ノルマルブタン ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、イソブタン ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ )、エタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、プロピレン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) 及び一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) からなる群から選ばれる少なくとも2種のガスのそれぞれの、室温及び100℃における単成分のガス透過率が、前記少なくとも2種のガス間で互いに異なることを特徴とするDDR型ゼオライト膜。

【請求項2】 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の室温におけるガス透過率が  $1.0 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$  以上である請求項1に記載のDDR型ゼオライト膜。

【請求項3】 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の100℃におけるガス透過率が  $5.0 \times 10^{-10} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$  以上である請求項1又は2に記載のDDR型ゼオライト膜。

【請求項4】 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) とメタン ( $\text{CH}_4$ ) とが等モル含有される混合ガスにおける  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  の分離係数 (混合ガスをDDR型ゼオライト膜に通したときの、 $\text{CH}_4$  の室温及び100℃におけるガス透過量に対する  $\text{CO}_2$  の室温及び100℃におけるガス透過量のそれぞれの比の値) が、2以上である請求項1～3のいずれかに記載のDDR型ゼオライト膜。

【請求項5】 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の室温及び100℃における単成分のガス透過率に対する、水素 ( $\text{H}_2$ )、酸素 ( $\text{O}_2$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、ノルマルブタン ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、イソブタン ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び100℃における単成分のガス透過率の比の値が、それぞれ2以上である請求項1～4のいずれかに記載のDDR型ゼオライト膜。

【請求項 6】 水素 ( $H_2$ ) の室温及び  $100^\circ C$  における単成分のガス透過率に対する、酸素 ( $O_2$ )、窒素 ( $N_2$ )、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び  $100^\circ C$  における単成分のガス透過率の比の値が、それぞれ 2 以上である請求項 1～5 のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

【請求項 7】 酸素 ( $O_2$ ) の室温及び  $100^\circ C$  における単成分のガス透過率に対する、窒素 ( $N_2$ )、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び  $100^\circ C$  における単成分のガス透過率の比の値が、それぞれ 1.1 以上である請求項 1～6 のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

【請求項 8】 窒素 ( $N_2$ ) の室温及び  $100^\circ C$  における単成分の透過率に対する、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び  $100^\circ C$  における単成分のガス透過率と比の値が、それぞれ 2 以上である請求項 1～7 のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

【請求項 9】 メタン ( $CH_4$ ) の室温及び  $100^\circ C$  における単成分のガス透過率に対する、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び  $100^\circ C$  における単成分のガス透過率の比の値が、それぞれ 2 以上である請求項 1～8 のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

【請求項 10】 ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ ) の室温及び  $100^\circ C$  における単成分のガス透過率に対する、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 又は六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) の室温及び  $100^\circ C$  における単成分のガス透過率の比の値が、それぞれ 1.1 以上である請求項 1～9 のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

【請求項 11】 イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) の室温及び  $100^\circ C$  における単成分のガス透過率に対する、六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) の室温及び  $100^\circ C$  における単成分のガス透過率の比の値がそれぞれ 1.1 以上である請求項 1～10 のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

【請求項 12】 水素 ( $H_2$ ) とメタン ( $CH_4$ ) とが等モル含有される混合ガス

における  $H_2/CH_4$  の分離係数（混合ガスを DDR 型ゼオライト膜に通したときの、 $CH_4$  の室温及び  $100^\circ C$  におけるガス透過量に対する  $H_2$  の室温及び  $100^\circ C$  におけるガス透過量のそれぞれの比の値）が、2 以上である請求項 1～11 のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

【請求項 13】 エチレン ( $C_2H_4$ ) とエタン ( $C_2H_6$ ) とが等モル含有される混合ガスにおける  $C_2H_4/C_2H_6$  の分離係数（混合ガスを DDR 型ゼオライト膜に通したときの、 $C_2H_6$  の室温及び  $100^\circ C$  におけるガス透過量に対する  $C_2H_4$  の室温及び  $100^\circ C$  におけるガス透過量のそれぞれの比の値）が、1.5 以上である請求項 1～12 のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

【請求項 14】 空気における  $O_2/N_2$  の分離係数（空気を DDR 型ゼオライト膜に通したときの、 $N_2$  の室温及び  $100^\circ C$  におけるガス透過量に対する  $O_2$  の室温及び  $100^\circ C$  におけるガス透過量のそれぞれの比の値を、空気中に含まれる  $N_2$  の分圧に対する  $O_2$  の分圧の比の値 ( $1/4$ ) で除した値）が、1.5 以上である請求項 1～13 のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

【請求項 15】 請求項 1～14 のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜を使用して、二酸化炭素 ( $CO_2$ )、水素 ( $H_2$ )、酸素 ( $O_2$ )、窒素 ( $N_2$ )、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ )、六フッ化硫黄 ( $SF_6$ )、エタン ( $C_2H_6$ )、エチレン ( $C_2H_4$ )、プロパン ( $C_3H_8$ )、プロピレン ( $C_3H_6$ )、一酸化炭素 ( $CO$ ) 及び一酸化窒素 ( $NO$ ) からなる群から選ばれる少なくとも 2 種のガス成分からなる混合ガスから、少なくとも 1 種のガス成分を分離するガス分離方法。

【請求項 16】 二酸化炭素 ( $CO_2$ ) 及びメタン ( $CH_4$ ) を含む混合ガスより、二酸化炭素 ( $CO_2$ ) を選択的に分離する請求項 15 に記載のガス分離方法。

【請求項 17】 二酸化炭素 ( $CO_2$ )、水素 ( $H_2$ )、酸素 ( $O_2$ )、窒素 ( $N_2$ )、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ )、六フッ化硫黄 ( $SF_6$ )、エタン ( $C_2H_6$ )、エチレン ( $C_2H_4$ )、プロパン ( $C_3H_8$ )、プロピレン ( $C_3H_6$ )、一酸化炭素 ( $CO$ ) 及び一酸化窒素 ( $NO$ ) からなる群から選ばれる少なくとも 2 種のガス成分からなる混合ガスから、少なくとも 1 種のガス成分を分離するために、請求項 1～14 のいずれかに

記載の D D R 型ゼオライト膜を搭載したガス分離装置。

【請求項 1 8】 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 及びメタン ( $\text{CH}_4$ ) を含む混合ガスより、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を選択的に分離する請求項 1 7 に記載のガス分離装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、D D R 型ゼオライト膜、ガス分離方法及びガス分離装置に関する。更に詳しくは、特定の 2 種以上のガス成分を含有する混合ガスから 1 種以上の特定のガス成分を分離することが可能な D D R 型ゼオライト膜に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 ゼオライトは、触媒、触媒担体、吸着材等として利用されており、また、金属やセラミックスからなる多孔質基体上に成膜されたゼオライト膜複合体は、ゼオライトの分子篩作用を利用し、ガス分離膜や浸透気化膜に用いられるようになってきている。このような状況に伴い、種々の多孔質基体を用いたゼオライト膜複合体及びその製造方法が提案されている。

【0 0 0 3】 しかし、従来のゼオライト膜複合体の中には、天然ガス中に含有されるような、メタン ( $\text{CH}_4$ )、ブタン ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 等の比較的低分子量の分子を、それぞれ分離できるような細孔径を有するものはなかった。

【0 0 0 4】 一方、従来、天然ガスの精製方法の一つとして、メタン ( $\text{CH}_4$ ) よりも  $\text{CO}_2$  を選択的に透過する有機物質を主成分とする分離膜を使用する方法が知られている。しかし、有機膜は、機械的強度が弱く、耐熱性が低く、 $\text{CO}_2$  による可塑化が生じ、そして液体炭化水素で劣化するという問題があった。そのため、天然ガスのような低分子量の分子を含有するガスを膜分離するための適した膜がないという問題があった。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、機械的強度及び耐熱性に優れ、 $\text{CO}_2$  による可塑化、液体炭化水素による劣化等の問題が発生し難く、天然ガス等の特定の 2 種以上のガス成分を含有する

混合ガスから 1 種以上の特定のガス成分を分離することが可能な DDR 型ゼオライト膜、そのような DDR 型ゼオライト膜を使用したガス分離方法、そして、そのような DDR 型ゼオライト膜を搭載したガス分離装置を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明によって以下の DDR 型ゼオライト膜、ガス分離方法及びガス分離装置が提供される。

[1] 基体上に成膜されてなり、その主成分がシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) であるとともに、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、水素 ( $\text{H}_2$ )、酸素 ( $\text{O}_2$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、ノルマルブタン ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、イソブタン ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ )、エタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、プロピレン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) 及び一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) からなる群から選ばれる少なくとも 2 種のガスのそれぞれの、室温及び  $100^\circ\text{C}$  における単成分のガス透過率が、前記少なくとも 2 種のガス間で互いに異なることを特徴とする DDR 型ゼオライト膜。

[2] 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の室温におけるガス透過率が  $1.0 \times 10^{-9}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) 以上である [1] に記載の DDR 型ゼオライト膜。

[3] 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の  $100^\circ\text{C}$  におけるガス透過率が  $5.0 \times 10^{-10}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) 以上である [1] 又は [2] に記載の DDR 型ゼオライト膜。

[4] 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) とメタン ( $\text{CH}_4$ ) とが等モル含有される混合ガスにおける  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  の分離係数 (混合ガスを DDR 型ゼオライト膜に通したときの、 $\text{CH}_4$  の室温及び  $100^\circ\text{C}$  におけるガス透過量に対する  $\text{CO}_2$  の室温及び  $100^\circ\text{C}$  におけるガス透過量のそれぞれの比の値) が、2 以上である [1] ~ [3] のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

[5] 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の室温及び  $100^\circ\text{C}$  における単成分のガス透過率に対する、水素 ( $\text{H}_2$ )、酸素 ( $\text{O}_2$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、ノルマルブタン ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、イソブタン ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び  $100^\circ\text{C}$  における単成分のガス透過



率の比の値が、それぞれ 2 以上である [1] ~ [4] のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

[6] 水素 ( $H_2$ ) の室温及び 100℃における単成分のガス透過率に対する、酸素 ( $O_2$ )、窒素 ( $N_2$ )、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び 100℃における単成分のガス透過率の比の値が、それぞれ 2 以上である [1] ~ [5] のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

[7] 酸素 ( $O_2$ ) の室温及び 100℃における単成分のガス透過率に対する、窒素 ( $N_2$ )、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び 100℃における単成分のガス透過率の比の値が、それぞれ 1.1 以上である [1] ~ [6] のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

[8] 窒素 ( $N_2$ ) の室温及び 100℃における単成分の透過率に対する、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び 100℃における単成分のガス透過率と比の値が、それぞれ 2 以上である [1] ~ [7] のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

[9] メタン ( $CH_4$ ) の室温及び 100℃における単成分のガス透過率に対する、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び 100℃における単成分のガス透過率の比の値が、それぞれ 2 以上である [1] ~ [8] のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

[10] ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ ) の室温及び 100℃における単成分のガス透過率に対する、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 又は六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) の室温及び 100℃における単成分のガス透過率の比の値が、それぞれ 1.1 以上である [1] ~ [9] のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜。

[11] イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) の室温及び 100℃における単成分のガス透過率に対する、六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) の室温及び 100℃における単成分のガス透過率の比の値がそれぞれ 1.1 以上である [1] ~ [10] のいずれか

に記載の D D R 型ゼオライト膜。

[ 1 2 ] 水素 ( $H_2$ ) とメタン ( $CH_4$ ) とが等モル含有される混合ガスにおける  $H_2/CH_4$  の分離係数 (混合ガスを D D R 型ゼオライト膜に通したときの、 $CH_4$  の室温及び 1 0 0  $^{\circ}C$  におけるガス透過量に対する  $H_2$  の室温及び 1 0 0  $^{\circ}C$  におけるガス透過量のそれぞれの比の値) が、2 以上である [ 1 ] ~ [ 1 1 ] のいずれかに記載の D D R 型ゼオライト膜。

[ 1 3 ] エチレン ( $C_2H_4$ ) とエタン ( $C_2H_6$ ) とが等モル含有される混合ガスにおける  $C_2H_4/C_2H_6$  の分離係数 (混合ガスを D D R 型ゼオライト膜に通したときの、 $C_2H_6$  の室温及び 1 0 0  $^{\circ}C$  におけるガス透過量に対する  $C_2H_4$  の室温及び 1 0 0  $^{\circ}C$  におけるガス透過量のそれぞれの比の値) が、1. 5 以上である [ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載の D D R 型ゼオライト膜。

[ 1 4 ] 空気における  $O_2/N_2$  の分離係数 (空気を D D R 型ゼオライト膜に通したときの、 $N_2$  の室温及び 1 0 0  $^{\circ}C$  におけるガス透過量に対する  $O_2$  の室温及び 1 0 0  $^{\circ}C$  におけるガス透過量のそれぞれの比の値を、空気中に含まれる  $N_2$  の分圧に対する  $O_2$  の分圧の比の値 (1 / 4) で除した値) が、1. 5 以上である [ 1 ] ~ [ 1 3 ] のいずれかに記載の D D R 型ゼオライト膜。

[ 1 5 ] 請求項 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の D D R 型ゼオライト膜を使用して、二酸化炭素 ( $CO_2$ )、水素 ( $H_2$ )、酸素 ( $O_2$ )、窒素 ( $N_2$ )、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ )、六フッ化硫黄 ( $SF_6$ )、エタン ( $C_2H_6$ )、エチレン ( $C_2H_4$ )、プロパン ( $C_3H_8$ )、プロピレン ( $C_3H_6$ )、一酸化炭素 ( $CO$ ) 及び一酸化窒素 ( $NO$ ) からなる群から選ばれる少なくとも 2 種のガス成分からなる混合ガスから、少なくとも 1 種のガス成分を分離するガス分離方法。

[ 1 6 ] 二酸化炭素 ( $CO_2$ ) 及びメタン ( $CH_4$ ) を含む混合ガスより、二酸化炭素 ( $CO_2$ ) を選択的に分離する [ 1 5 ] に記載のガス分離方法。

[ 1 7 ] 二酸化炭素 ( $CO_2$ )、水素 ( $H_2$ )、酸素 ( $O_2$ )、窒素 ( $N_2$ )、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ )、六フッ化硫黄 ( $SF_6$ )、エタン ( $C_2H_6$ )、エチレン ( $C_2H_4$ )、プロパン ( $C_3H_8$ )、プロピレン ( $C_3H_6$ )、一酸化炭素 ( $CO$ ) 及び一酸化窒素 ( $NO$ )

）からなる群から選ばれる少なくとも 2 種のガス成分からなる混合ガスから、少なくとも 1 種のガス成分を分離するために、[1] ~ [14] のいずれかに記載の DDR 型ゼオライト膜を搭載したガス分離装置。

[18] 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 及びメタン ( $\text{CH}_4$ ) を含む混合ガスより、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を選択的に分離する [17] に記載のガス分離装置。

【0007】 このように、本発明の DDR 型ゼオライト膜は、複数の特定のガスからなる群から選ばれた少なくとも 2 種のガスのそれぞれの単成分のガス透過率が互いに異なるため、天然ガス等の特定の 2 種以上のガス成分を含有する混合ガスから 1 種以上の特定のガス成分を分離することが可能となる。また、基体上に成膜されるため、機械的強度に優れる。そして、DDR 型ゼオライト膜（無機物質）であるため、耐熱性に優れ、また  $\text{CO}_2$  による可塑化、液体炭化水素による劣化を防止することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0009】 本実施の形態の DDR 型ゼオライト膜は、DDR 型 (Deca-Dodecasil 3R) ゼオライトを基体上に膜状に形成（成膜）することによって得られるものである。DDR 型ゼオライトは、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) を主成分とし、酸素原子からなる 8 員環を含有する多面体によって多数の細孔が形成され、前記細孔の中で前記酸素原子からなる 8 員環によって形成される部分の細孔径が 4.4 × 3.6 オングストロームの結晶である (W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Atlas of zeolite structure types, Elsevier(1996) 参照)。

【0010】 上述の DDR 型ゼオライトを基体上に膜状に形成する方法は特に限定されるものではないが、以下の方法が好ましい。

【0011】 1-アダマンタンアミン、シリカ及び水を所定の配合割合で混合して原料溶液を調製する。そして、基体に、水に DDR 型ゼオライト粉末を分散

した液を塗布する。そして、このDDR型ゼオライト粉末が付着した基体を原料溶液に浸した状態で水熱合成することによりDDR型ゼオライト膜が得られる。また、原料溶液にエチレンジアミンを配合してもよい。このように基体上にDDR型ゼオライト膜を形成した場合は、基体上に成膜するため、機械的強度に優れ、そのため、高圧での使用が可能になる。

【0012】 本実施の形態に使用する基体の材質は、特に限定されるものではないが、アルミナ多孔体等のセラミックス多孔質基体が好ましい。多孔質基体とすることにより、ガスの透過が容易となり、ガスの処理効率が向上する。さらに、セラミックス多孔質基体とすることにより、基体上に成膜したDDR型ゼオライト膜の機械的強度が優れたものとなる。また、基体として、 $H_2$ を透過するPd金属基体や、 $O_2$ を透過するタイプのペロブスカイト型セラミックス基体等の、特定のガスを透過する特性を有する基体を使用することも、その特定のガスを分離する場合には好ましい。

【0013】 ここで多孔質とは、例えば、三次元的に連続した多数の微細な小孔を有することを意味するものであり、その孔径は $0.003 \sim 20 \mu m$ が好ましく、更に $0.005 \sim 5 \mu m$ が好ましい。 $0.003 \mu m$ 未満ではガスが通過するときの抵抗が大きくなり、 $20 \mu m$ を超えるとDDR型ゼオライト膜にピンホールが生じやすくなり、好ましくない。

【0014】 上述のDDR型ゼオライト膜は、二酸化炭素( $CO_2$ )、水素( $H_2$ )、酸素( $O_2$ )、窒素( $N_2$ )、メタン( $CH_4$ )、ノルマルブタン( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン( $i-C_4H_{10}$ )、六フッ化硫黄( $SF_6$ )、エタン( $C_2H_6$ )、エチレン( $C_2H_4$ )、プロパン( $C_3H_8$ )、プロピレン( $C_3H_6$ )、一酸化炭素( $CO$ )及び一酸化窒素( $NO$ )からなる群から選ばれる少なくとも2種のガスのそれぞれの、室温及び $100^\circ C$ における単成分のガス透過率が、互いに異なる。

【0015】 このように、上記特定のガス(二酸化炭素、水素、酸素、窒素、メタン、ノルマルブタン、イソブタン、六フッ化硫黄、エタン及びエチレン)のガス透過率がそれぞれ異なるため、天然ガス等の特定の2種以上のガス成分を含有する混合ガスから1種以上の特定のガス成分を分離することが可能となる。ま

た、DDR型ゼオライト膜は、耐熱性に優れ、有機物質からなる膜のようなCO<sub>2</sub>による可塑化や液体炭化水素による劣化も生じ難い。

【0016】 本実施の形態のDDR型ゼオライト膜は、上記特定のガスの中で、特に二酸化炭素のガス透過率が高く、室温におけるガス透過率が $1.0 \times 10^{-9}$  (mol · m<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup> · Pa<sup>-1</sup>) 以上であることが好ましく、100℃におけるガス透過率が $5.0 \times 10^{-10}$  (mol · m<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup> · Pa<sup>-1</sup>) 以上であることが好ましい。これにより、水素、酸素、窒素、メタン、ノルマルブタン、イソブタン、六フッ化硫黄、エタン及びエチレンとの分離が容易になる。ガス透過率とは、所定の温度において、単位面積 (m<sup>2</sup>)、単位圧力 (Pa) 及び単位時間 (s) 当りに膜を透過したガスのモル数 (mol) をいう。

【0017】 本実施の形態のDDR型ゼオライト膜は、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) とメタン (CH<sub>4</sub>) とが等モル含有される混合ガスにおけるCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>の分離係数が、2以上であることが好ましい。これにより、二酸化炭素とメタンとの混合ガスを、容易にそれぞれのガスに分離することができる。

【0018】 CO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>との混合ガスにおけるCO<sub>2</sub>の分離係数とは、混合ガスをDDR型ゼオライト膜に通したときの、CH<sub>4</sub>の室温及び100℃におけるガス透過量に対するCO<sub>2</sub>の室温及び100℃におけるガス透過量のそれぞれの比の値を、混合ガス中のCH<sub>4</sub>の分圧に対するCO<sub>2</sub>の分圧の比の値で除した値をいう。式で表すと以下の式(1)のようになる(室温及び100℃における式(1)の値を求める)。

【0019】

【数1】

$$(\text{CO}_2\text{の分離係数}) = (Q_a / Q_b) / (P_a / P_b) \cdots (1)$$

Q<sub>a</sub>: 所定の温度において、混合ガスが膜を透過したときの、CO<sub>2</sub>のガス透過量 (mol · m<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>)

Q<sub>b</sub>: 所定の温度において、混合ガスが膜を透過したときの、CH<sub>4</sub>のガス透過量 (mol · m<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>)

P<sub>a</sub>: 所定の温度において、膜を透過する前の混合ガスにおける、CO<sub>2</sub>の分圧 (Pa)

P b : 所定の温度において、膜を透過する前の混合ガスにおける、 $\text{CH}_4$ の分圧 (P a)

【0 0 2 0】 本実施の形態のDDR型ゼオライト膜は、水素 ( $\text{H}_2$ ) とメタン ( $\text{CH}_4$ ) とが等モル含有される混合ガスにおける $\text{H}_2/\text{CH}_4$ の分離係数 (混合ガスをDDR型ゼオライト膜に通したときの、 $\text{CH}_4$ の室温及び100℃におけるガス透過量に対する $\text{H}_2$ の室温及び100℃におけるガス透過量のそれぞれの比の値) が、2以上であることが好ましい。これにより、 $\text{H}_2$ と $\text{CH}_4$ の混合ガスからそれぞれのガスを容易に分離することができる。

【0 0 2 1】 また、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) とエタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) とが等モル含有される混合ガスにおける $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ の分離係数 (混合ガスをDDR型ゼオライト膜に通したときの、 $\text{C}_2\text{H}_6$ の室温及び100℃におけるガス透過量に対する $\text{C}_2\text{H}_4$ の室温及び100℃におけるガス透過量のそれぞれの比の値) が、1.5以上であることが好ましい。これにより、 $\text{C}_2\text{H}_4$ と $\text{C}_2\text{H}_6$ の混合ガスからそれぞれのガスを容易に分離することができる。

【0 0 2 2】 更に、空気における $\text{O}_2/\text{N}_2$ の分離係数 (空気をDDR型ゼオライト膜に通したときの、 $\text{N}_2$ の室温及び100℃におけるガス透過量に対する $\text{O}_2$ の室温及び100℃におけるガス透過量のそれぞれの比の値を、空気中に含まれる $\text{N}_2$ の分圧に対する $\text{O}_2$ の分圧の比の値 (1/4) で除した値) が、1.5以上であることが好ましい。これにより、空気から $\text{N}_2$ と $\text{O}_2$ を容易に分離することができる。

【0 0 2 3】 本実施の形態のDDR型ゼオライト膜は、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の室温及び100℃における単成分のガス透過率に対する、水素 ( $\text{H}_2$ )、酸素 ( $\text{O}_2$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、ノルマルブタン ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、イソブタン ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び100℃における単成分のガス透過率の比の値が、それぞれ2以上であることが好ましく、2未満であると、 $\text{CO}_2$ の分離効率が著しく低くなると想定される。

【0 0 2 4】 ガス透過率の比の値とは、例えば、 $\text{CO}_2$ の単成分のガス透過率 (R aとする) に対する、 $\text{O}_2$ の単成分のガス透過率の比の値 (R bとする) の

場合、 $R_a/R_b$  の計算値をいう。

【0025】 本実施の形態のDDR型ゼオライト膜は、水素 ( $H_2$ ) の室温及び100℃における単成分のガス透過率に対する、酸素 ( $O_2$ )、窒素 ( $N_2$ )、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び100℃における単成分のガス透過率の比の値が、それぞれ2以上であることが好ましく、2未満であると、 $H_2$  の分離がし難くなることがある。

【0026】 本実施の形態のDDR型ゼオライト膜は、酸素 ( $O_2$ ) の室温及び100℃における単成分のガス透過率に対する、窒素 ( $N_2$ )、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び100℃における単成分のガス透過率の比の値がそれぞれ1.1以上であることが好ましく、窒素 ( $N_2$ ) の室温及び100℃における単成分の透過率に対する、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び100℃における単成分のガス透過率と比の値がそれぞれ2以上であることが好ましく、更に、メタン ( $CH_4$ ) の室温及び100℃における単成分のガス透過率に対する、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) のうちのいずれか一つのガスの室温及び100℃における単成分のガス透過率の比の値がそれぞれ2以上であることが好ましい。更に、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ ) の室温及び100℃における単成分のガス透過率に対する、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 又は六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) の室温及び100℃における単成分のガス透過率の比の値がそれぞれ1.1以上であることが好ましく、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) の室温及び100℃における単成分のガス透過率に対する、六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) の室温及び100℃における単成分のガス透過率の比の値がそれぞれ1.1以上であることが好ましい。

【0027】 二酸化炭素 ( $CO_2$ )、水素 ( $H_2$ )、酸素 ( $O_2$ )、窒素 ( $N_2$ )、メタン ( $CH_4$ )、ノルマルブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン ( $i-C_4H_{10}$ ) 及び六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) の室温及び100℃における単成分のガス透過率

が、それぞれ上述のような関係を有することにより、これら 8 種のガスを本実施の形態の DDR 型ゼオライト膜で効率的に分離することができる。

【0028】 本発明のガス分離方法の実施の形態は、上述の実施の形態の DDR 型ゼオライト膜を使用して、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、水素 ( $\text{H}_2$ )、酸素 ( $\text{O}_2$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、ノルマルブタン ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、イソブタン ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ )、エタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、プロピレン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) 及び一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) からなる群から選ばれる少なくとも 2 種のガス成分からなる混合ガスから、少なくとも 1 種のガス成分を分離するガス分離方法である。

【0029】 上述の実施の形態の DDR 型ゼオライト膜は、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、水素 ( $\text{H}_2$ )、酸素 ( $\text{O}_2$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、ノルマルブタン ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、イソブタン ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ )、エタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) 及びプロピレン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) からなる群から選ばれる少なくとも 2 種のガスのそれぞれの、室温及び  $100^\circ\text{C}$  における単成分のガス透過率が、その少なくとも 2 種のガス間で互いに異なるため、この DDR 型ゼオライト膜を使用することにより、効果的に上記ガスを分離することができる。

【0030】 特に、本実施の形態のガス分離方法は、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 及びメタン ( $\text{CH}_4$ ) を含む混合ガスより二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を選択的に分離するために好適に使用することができる。

【0031】 図 1 は、本発明のガス分離装置の一の実施の形態を示す断面図である。図 1 に示すガス分離装置 40 において、蓋状金属部材 1 は、環状パッキン押さえ 2 と下部蓋状ストッパー 3 により構成されており、環状金属部材 4 は、環状パッキン押さえ 5 と、上部環状ストッパー 6 により構成されている。なお、環状金属部材 4 (上部環状ストッパー) は、貫通孔 7 を有するフランジ 8 と溶接等の接合方法により接合されている。そして、蓋体 45 が、フランジ 8 を介して固定部材 46 により圧力容器 44 に固定されている。

【0032】 蓋状金属部材 1 及び環状金属部材 4 の間には、筒状の多孔質基体 31 上に DDR 型ゼオライト膜 30 が成膜されたガス分離体 10 が装着されてい



る。蓋状金属部材 1 及び環状金属部材 4 には、ガス分離体 10 の外周面と接するようにグランドパッキン 11, 12 がシール部材として配置されている。このとき、グランドパッキン 11, 12 を各々少なくとも 1 個収納可能なスタフィンボックス 13 を備え、この内部にグランドパッキン 11, 12 を収納するように配置してもよい。但し、グランドパッキン 11, 12 はガス分離体 10 の外周面に直に接することが必要である。

【0033】 環状パッキン押さえ 2, 5 は、グランドパッキン 11, 12 に対して、筒状の多孔質基体 31 の軸方向に締付圧力を付与することができ、下部蓋環状ストッパー 3 及び上部環状ストッパー 6 は、グランドパッキン 11, 12 に対して締付圧力が付与されることに伴う当該グランドパッキン 11, 12 の軸方向への移動を抑制する。このとき、移動を抑制されたグランドパッキン 11, 12 は、実際上は多少の変形を伴ってガス分離体 10 の径の内部方向、即ち、DDR 型ゼオライト膜 30 の膜面に対して垂直方向に適当な圧力で密着し、ガス分離体 10 と、蓋状金属部材 1 及び環状金属部材 4 との間の気密性を確保する。なお、スタフィンボックス 13 は、その内部に収納されたグランドパッキン 11, 12 に付与された締付圧力を、ガス分離体 10 へと効果的に伝えることが可能である。

【0034】 環状パッキン押さえ 2 と下部蓋状ストッパー 3 が接する部位、及び環状パッキン押さえ 5 と上部環状ストッパー 6 が接する部位には、グランドパッキン 11, 12 への締付圧力を付与及び保持するため、ねじ溝 20 が形成されていてもよい。また、環状パッキン押さえ 2, 5、及び下部蓋状ストッパー 3、上部環状ストッパー 6 の外周部には、レンチ等を用いてのねじ込みを容易にすべく、面取り部 21 が形成されていてもよい。

【0035】 本実施の形態のガス分離装置に使用する多孔質基体 31 は、DDR 型ゼオライト膜を支持することにより機械強度を向上させるものである。ここでいう多孔質とは、例えば、三次元的に連続した多数の微細な小孔を有することを意味するものであり、その孔径は  $0.003 \sim 20 \mu\text{m}$  が好ましく、更に  $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$  が好ましい。 $0.003 \mu\text{m}$  未満ではガスが通過するときの抵抗が大きくなり、 $20 \mu\text{m}$  を超えると DDR 型ゼオライト膜にピンホールが生じや

すくなり、好ましくない。また、多孔質基体としては、セラミックスであることが好ましく、特にアルミナであることが好ましい。

【0036】 また、蓋状金属部材 1、環状金属部材 4 と、ガス分離体 10 の外周面との間をシールする機構としては、グランドパッキンである必要はなく、ゴム製 O-リング、ガラス接合、ろう接合、有機接着剤等でシールされてもよい。

【0037】 本実施の形態のガス分離装置を使用して、混合ガスを分離する場合には、まず、圧力容器 44 に形成された流入孔 42 から混合ガスを導入する。導入された混合ガスは、ガス分離体 10 の DDR 型ゼオライト膜を透過し、ガス分離体 10 内部に侵入する。そして、ガス分離体 10 から DDR 型ゼオライト膜を透過したガスは、特定の成分が濃縮（分離）されたガスとなり、フランジ 8 に形成された貫通孔 7 を通過して、蓋体 45 に形成された流入孔 41 より排出される。一方、DDR 型ゼオライト膜を透過せずに、圧力容器 44 に形成された流出孔 43 より排出されるガスは、DDR 型ゼオライト膜を透過したガスにおいて濃縮（分離）された成分が減少し、他の成分が相対的に濃縮（分離）されたガスとなる。

【0038】 本実施の形態のガス分離装置は、二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）、水素（ $\text{H}_2$ ）、酸素（ $\text{O}_2$ ）、窒素（ $\text{N}_2$ ）、メタン（ $\text{CH}_4$ ）、ノルマルブタン（ $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ）、イソブタン（ $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ）、六フッ化硫黄（ $\text{SF}_6$ ）、エタン（ $\text{C}_2\text{H}_6$ ）、エチレン（ $\text{C}_2\text{H}_4$ ）、プロパン（ $\text{C}_3\text{H}_8$ ）、プロピレン（ $\text{C}_3\text{H}_6$ ）、一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）及び一酸化窒素（ $\text{NO}$ ）からなる群から選ばれる少なくとも 2 種のガス成分からなる混合ガスから、少なくとも 1 種のガス成分を分離することができる。

【0039】 これは、本実施の形態のガス分離装置が、二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）、水素（ $\text{H}_2$ ）、酸素（ $\text{O}_2$ ）、窒素（ $\text{N}_2$ ）、メタン（ $\text{CH}_4$ ）、ノルマルブタン（ $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ）、イソブタン（ $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ）、六フッ化硫黄（ $\text{SF}_6$ ）、エタン（ $\text{C}_2\text{H}_6$ ）、エチレン（ $\text{C}_2\text{H}_4$ ）、プロパン（ $\text{C}_3\text{H}_8$ ）、プロピレン（ $\text{C}_3\text{H}_6$ ）、一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）及び一酸化窒素（ $\text{NO}$ ）からなる群から選ばれる少なくとも 2 種のガスのそれぞれの、室温及び  $100^\circ\text{C}$  における単成分のガス透過率が、前記少なくとも 2 種のガス間で互いに異なる、上述の実施の形態の DDR 型ゼ

オライト膜を搭載したガス分離装置であるため、これらのガスを効率的に分離することができるのである。

【0 0 4 0】 特に、本実施の形態のガス分離装置は、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 及びメタン ( $\text{CH}_4$ ) を含む混合ガスより、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を選択的に分離するのに適している。

【0 0 4 1】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0 0 4 2】

(実施例 1)

フッ素樹脂製の 1 0 0 m l 広口瓶にエチレンジアミン (和光純薬工業 (株) 製) を入れた後、1-アダマンタンアミン (片山化学工業 (株) 製) を加え、1-アダマンタンアミンを完全に溶解した。別のビーカーにイオン交換水を入れ、3 0 質量% シリカゾル (日産化学 (株) 製、商品名: スノーテックス S) を加えて軽く攪拌した後、これを先述の広口瓶に加えて強く振り混ぜ、原料溶液を調製した。このとき、1-アダマンタンアミン/ $\text{SiO}_2$  比 (モル比) は 0. 0 6 2 5、水/ $\text{SiO}_2$  比 (モル比) は 4 2、エチレンジアミン/1-アダマンタンアミン比 (モル比) が 1 6 であった。原料溶液を入れた広口瓶をシェーカーにセットし、5 0 0 r p m でさらに 1 時間振り混ぜた。

【0 0 4 3】 多孔質基体として、細孔径が 0. 6  $\mu\text{m}$  であるアルミナ多孔体 (日本碍子 (株) 製) を、直径  $\phi$  1 5 m m  $\times$  厚さ 1. 5 m m の円盤状に加工した多孔体基体を用意した。DDR 型ゼオライト粉末がイオン交換水中に分散した分散液を調製し、これを多孔質基体の片面に塗布した。

【0 0 4 4】 この多孔質基体を、内容積 1 0 0 m l のフッ素樹脂性内筒付きステンレス製耐圧容器内に垂直に立て、原料溶液に水没させた状態とした。この耐圧容器を内温 1 6 0  $^{\circ}\text{C}$  に調整した乾燥器に入れ、4 6 時間加熱処理 (水熱合成) を行なった。

【0 0 4 5】 加熱処理後、多孔質基体を取り出したところ、この多孔質基体上に膜が形成されていた。この多孔質基体を水洗、乾燥した後、大気中、電気炉で

8 0 0 ℃まで0. 1 ℃/m i nの速度で昇温して4 時間保持後、1 ℃/m i nの速度で室温まで冷却した。

【0 0 4 6】 次に、得られた多孔質基体上の膜の結晶相をX線回折で調べることにより結晶相の評価を行なったところ、DDR型ゼオライトと多孔質基体の回折ピークが検出され、DDR型ゼオライト膜であることがわかった。また、これを電子顕微鏡で観察したところ、厚さが約5 μ mの緻密な膜が多孔質基体上に形成されていることがわかった。

#### 【0 0 4 7】

(単成分ガス透過試験)

実施例1で作製したDDR型ゼオライト膜を用いてガス透過試験を行なった。図2は、ガス透過試験に使用するガス透過試験装置60の構成を模式的に示す説明図であり、アルミナ製の測定管51(外径φ15mm)の先端部に、実施例1で作製した多孔質基体上に成膜したDDR型ゼオライト膜を取り付け、これを管状炉53の炉芯管54(内径φ25mm)に入れ、測定管51の内側に内径φ6mmの石英管55をDDR型ゼオライト膜52の近傍まで通して三重管構造とした状態を示している。測定管51の外側(炉芯管54の内側)には、試験ガスを導入し、測定管51の内側の石英管55にはDDR型ゼオライト膜52を透過したガスを回収するための窒素ガス(スイープガス)を流した。この状態で管状炉内温度を所定温度に調整し、1時間以上放置して定常状態をした。DDR型ゼオライト膜52を透過したガスを含む回収ガスを分取し、ガスクロマトグラフにて分析を行ない、膜を透過してきたガスの透過率( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )を評価した。試験結果を表1, 2に示す。表2においては、「行Bに記載のガス成分( $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{SF}_6$ )の単成分のガス透過率」に対する「列Aに記載のガス成分( $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )の単成分のガス透過率」の比の値を記載しており、各欄の上段には室温(26℃)における値を示し、下段には100℃における値を示している。

#### 【0 0 4 8】

【表 1】

(単位:  $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )

ガス種	温度	
	26℃	100℃
CO <sub>2</sub>	4.8	18.7
H <sub>2</sub>	7.8	6.6
O <sub>2</sub>	2.8	1.6
N <sub>2</sub>	2.2	1.4
CH <sub>4</sub>	0.054	0.060
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0033	0.0036
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0027	0.0028
SF <sub>6</sub>	0.0022	0.0021

【0049】

【表 2】

(列A/行B)

A \ B	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	SF <sub>6</sub>
CO <sub>2</sub>	6.2	1.7	2.2	8.90	15000	18000	22000
	2.8	1.2	1.3	3.10	5200	6700	8900
H <sub>2</sub>		2.8	3.5	1.40	2400	2900	3500
		4.1	4.7	1.10	1800	2400	3100
O <sub>2</sub>			1.3	5.2	850	1000	1300
			1.1	2.7	440	570	760
N <sub>2</sub>				4.1	670	820	1000
				2.3	390	500	670
CH <sub>4</sub>					1.6	2.0	2.5
					1.7	2.1	2.9
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>						1.2	1.5
						1.7	1.7
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>							1.2
							1.3

上段: 26℃、下段: 100℃

【0050】

(混合ガス透過試験)

図2に示すガス透過試験装置60を使用して、前述の単成分ガス透過試験と同様の操作により表3に示したような混合ガス(等モル混合ガス)の透過試験を行った。試験結果を表3に示す。

【0 0 5 1】

【表 3】

等モル混合ガス	分離係数	
	2 6℃	1 0 0℃
$\text{CO}_2/\text{CH}_4$	6 7 0	3 4 0
$\text{H}_2/\text{CH}_4$	1 3 0	9 4
$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	5. 8	3. 3

【0 0 5 2】

(空気透過試験)

図 2 に示すガス透過試験装置 6 0 を使用して、前述の単成分ガス透過試験と同様の操作により空気の透過試験を行なった。試験結果を表 4 に示す。

【0 0 5 3】

【表 4】

$\text{O}_2/\text{N}_2$	分離係数	
	2 6℃	1 0 0℃
	1. 8	1. 6

【0 0 5 4】

(解析)

混合ガス透過試験及び空気透過試験で得られたガスの透過量より、式 (2) により分離係数  $\alpha$  を算出した。

【0 0 5 5】

【数 2】

$$\alpha = (Q_A/Q_B) / (P_{A0}/P_{B0}) \cdots (2)$$

ここで、 $Q_A$ 、 $Q_B$  はガス A、B の透過量 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )、 $P_{A0}$ 、 $P_{B0}$  は試験ガス中のガス A、B の分圧 (Pa) である。

【0 0 5 6】

【発明の効果】 上述したように、本発明の DDR 型ゼオライト膜によれば、複数の特定のガスからなる群から選ばれた少なくとも 2 種のガスのそれぞれの単成

分のガス透過率が互いに異なるため、天然ガス等の特定の2種以上のガス成分を含有する混合ガスから1種以上の特定のガス成分を分離することが可能となる。また、基体上に成膜されるため、機械的強度に優れる。そして、DDR型ゼオライト膜（無機物質）であるため、耐熱性に優れ、またCO<sub>2</sub>による可塑化、液体炭化水素による劣化を防止することができる。本発明のガス分離方法によれば、本発明のDDR型ゼオライト膜を使用してガスの分離を行うため、複数の特定のガスからなる群から選ばれた少なくとも2種のガスから少なくとも1種の特定のガス成分を分離することが可能となる。本発明のガス分離装置によれば、本発明のDDR型ゼオライト膜を搭載し、その膜によりガスを分離するため、複数の特定のガスからなる群から選ばれた少なくとも2種のガスから少なくとも1種の特定のガス成分を分離することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のガス分離装置の一の実施の形態を示す断面図である。

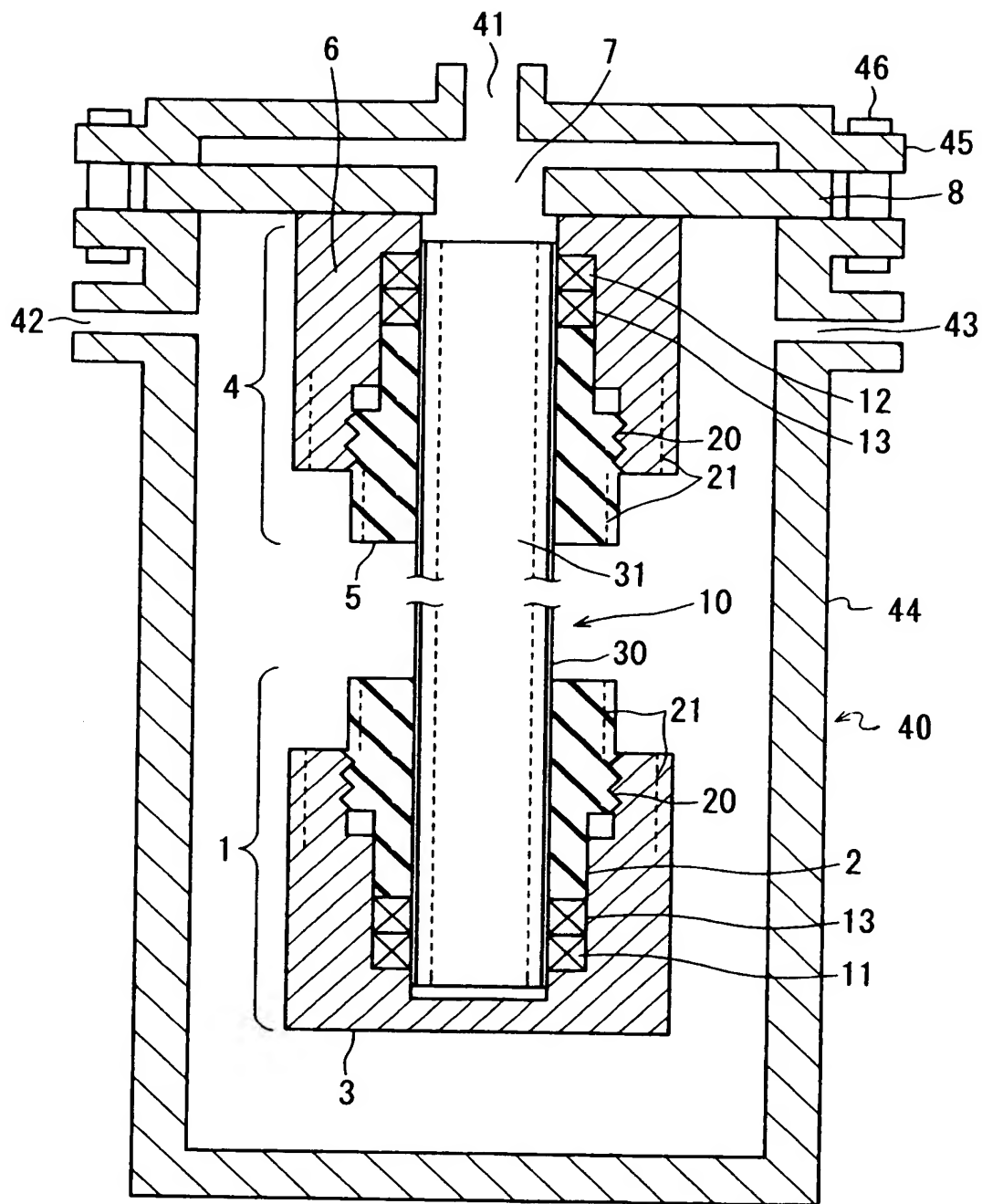
【図2】 ガス透過試験に使用するガス透過試験装置の構成を模式的に示す説明図である。

#### 【符号の説明】

1…蓋状金属部材、4…環状金属部材、2, 5…環状パッキン押さえ、3…下部環状ストッパー、6…上部環状ストッパー、7…貫通孔、8…フランジ、10…ガス分離体、11, 12…グランドパッキン、13…スタフィンボックス、20…ネジ溝、21…面取り部、30…DDR型ゼオライト膜、31…多孔質基体、40…ガス分離装置、41…ガス回収孔、42…流入孔、43…流出孔、44…圧力容器、45…蓋体、46…固定部材、51…測定管、52…DDR型ゼオライト膜、53…管状炉、54…炉芯管、55…石英管、60…ガス透過試験装置。

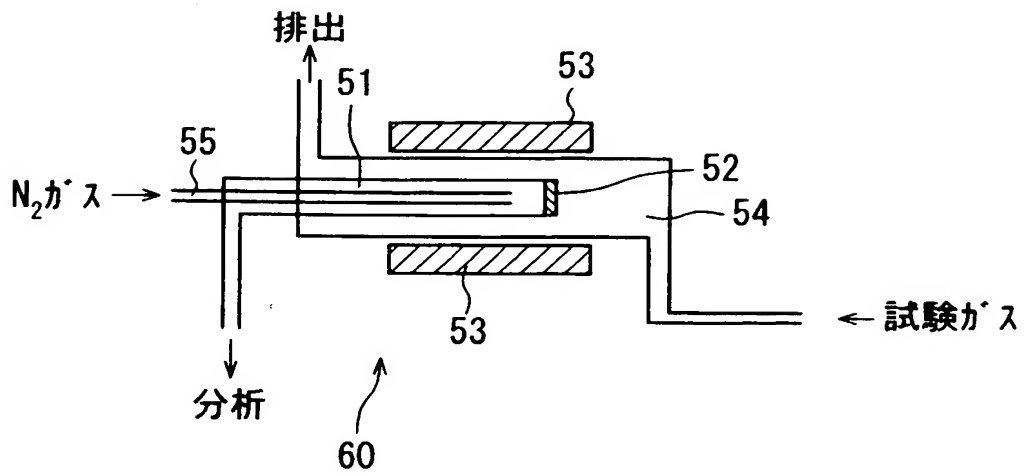
【書類名】 図面

【図 1】





【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、 $\text{CO}_2$ による可塑化、液体炭化水素による劣化等の問題が発生し難く、天然ガス等の特定の2種以上のガス成分を含有する混合ガスから1種以上の特定のガス成分を分離することが可能なDDR型ゼオライト膜を提供し、そのようなDDR型ゼオライト膜を使用したガス分離方法及びガス分離装置を提供する。

【解決手段】 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、水素 ( $\text{H}_2$ )、酸素 ( $\text{O}_2$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、ノルマルブタン ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、イソブタン ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ )、エタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、プロピレン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) 及び一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) からなる群から選ばれる少なくとも2種のガスのそれぞれの、室温及び100℃における単成分のガス透過率が、前記少なくとも2種のガス間で互いに異なることを特徴とするDDR型ゼオライト膜。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 1 2 4 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 0 6 4 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
氏 名	日本碍子株式会社